

ホルムアルデヒドの重合に関する研究

著者	川崎 年夫
号	195
発行年	1968
URL	http://hdl.handle.net/10097/8931

氏 名 (本 籍)	川 崎 年 夫 (岐 阜 県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 1 9 5 号
学位授与年月日	昭和 4 4 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	ホルムアルデヒドの重合に関する研究

(主 査)

論 文 審 査 委 員	教 授 山 口 格	教 授 天 笠 正 孝
	教 授 徳 久 寛	教 授 三 井 生 喜 雄
	助 教 授 松 田 実	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

近年における石油化学工業の発展は著しく、それに関連したメタノール工業も一段と活況を呈している。メタノールを利用する工業の大宗を占めるものはホルムアルデヒド工業でこれは各種合成中間体として極めて利用範囲の広い物質である。このホルムアルデヒドの利用に関連して最近特に注目を集めているものはこのものの高重合体であるポリオキシメチレンである。これはエンジニアリングプラスチックと称される機械的性質の優れたプラスチックの一つである。また、このポリアセタール樹脂は原料ホルムアルデヒドおよびその合成原料であるメタノールが安価大量に供給し得ることより、当面の競合相手であるナイロン、ABS、ポリカーボネートに対してかなり有利であるといわれており、将来性の大きい樹脂であるとされている。

しかし、現在使用されている重合触媒による重合ではモノマー中に極く微量の水が含まれてい

ても分子量を大きく低下させ、工業的に有用な高重合度ポリオキシメチレンは得られない。このため工業的には、ホルムアルデヒドの脱水、精製が大きな問題で水分を除去するための設備、技術等がポリアセタール樹脂の価格を高くし、安価なホルムアルデヒドを出発原料としながらも、他のほとんどの性質を有するナイロン、ポリカーボネートに比し価格の優位性がみられない。また、このため汎用樹脂の分野に進出することも出来ない現状である。

一方、学問的にはホルムアルデヒドの重合は酸または塩基によって重合することが知られているが、高重合度ポリオキシメチレンを製造するためには塩基性触媒を使用する必要があるが、カチオン触媒では連鎖移動反応等が起り易く、高重合体が得られないとされており、カチオン触媒によるホルムアルデヒドの重合は近年殆んど研究されていなかった。

そこで本研究ではカチオン触媒による高重合度ポリオキシメチレンの生成、およびモノマーの精製を出来るだけ省略化することを目的とし、更に重合諸条件が重合反応に及ぼす影響、重合機構の解明等について研究した。

第2章 カチオン開始剤による重合

重合方法は吹込重合法を用いた。即ち原料 α -ポリオキシメチレンを熱分解し、ホルムアルデヒドガスを発生させ、これを重合系中に導入して重合する方法である。まず、はじめに重合触媒として通常のカチオン触媒（ルイス酸、ブレンステッド酸）を用いた。これを用いる重合において、溶媒として飽和炭化水素例えば n -ヘプタン、 n -ペンタン等を用いる時、モノマーの脱水を十分に行ない含水量を70 ppm程度にすれば -50°C 以下の重合温度で高重合体が得られることを見出した。これら触媒を用いる場合には溶媒、重合温度、モノマー中の水分量によって得られたポリマーの分子量が大きく影響されることから連鎖移動反応等が起り易いことを推定した。しかし上記の如く、重合条件の選定を適切にすればカチオン重合によっても高重合体が得られることは新しい知見であった。これらカチオン触媒に SO_2 を添加した二成分触媒系による重合ではカチオン触媒の内、 I_2 、 IXm 型（ $\text{X}=\text{Br}$ 、 Cl 、 $n=1.3$ ）のようなハロゲン化合物と SO_2 の組合せからなる触媒系を用いると、モノマー中の水分量が70 ppmから1650 ppmと大きく増加しても、得られた重合物の還元粘度は1.0に近く、二成分触媒系の有用なことが判った。このことは SO_2 が重合中にポリマー末端の対アニオンに配位すること、 SO_2 が水と作用しての生成物が連鎖移動剤として働き難いことによるものと推定した。

第3章 電荷移動型錯化合物による重合

第2章において SO_2 、 $-\text{I}_2$ および SO_2 - ICl_3 系ではモノマーの精製度を低下させても高

重合体の得られることを示した。この場合には SO_2 は溶媒の一部として働らくと同時に開始剤の一部として作用することが考えられる。J. A. Inder は $\text{SO}_2 \cdot \text{I}_2$ が SO_2 を受容体とし、 I_2 を供与体とする電荷移動型錯化合物の生成を確めている。そこで本章ではこれら電荷移動型錯化合物が重合開始剤として有効かどうか、更に一般の電荷移動型錯化合物による重合で高重合度ポリオキシメチレンを生成することおよび重合諸条件が重合反応に及ぼす影響等について検討した。

はじめに、Mulliken の分類に基づいて種々の型の錯化合物を用いる重合を行ない、アミン- SO_2 からなる $n-\pi$ 型、およびアミン- I_2 からなる $n-\sigma$ 型のドナー-アクセプター錯化合物が重合開始剤として有用であることを見出し、以下においてこれらを用いる重合反応について検討した。

まず受容体として I_2 、 SO_2 を用い、ドナーを一連のアミンを選んで行った重合では重合率、還元粘度は脂肪族アミン- SO_2 系を除いてイオン化ポテンシャル ($I.P.$) および Pkb の間に直線的な関係があり、 $I.P.$ 、 Pkb が小さくなるに従ってこれらの増加することが判った。このことはアミン- I_2 錯体の一般的性質から系中におけるコンプレックス濃度が高い方が重合率、還元粘度が大きいこと、即ち、重合反応が遊離のドナーあるいはアクセプターで進行しているのではなく、主としてコンプレックスによって開始されていると考えることが出来る。また脂肪族アミン- SO_2 系での重合では重合率は適当な Pkb 値で極大を示している所から重合が単にコンプレックス濃度だけでなく、その強さによって影響を受けているといえる。このことを更に確かめるため、 SO_2 -ピリジン、 I_2 -ピリジン系を例にとり、コンプレックス組成比の影響を検討した結果、ドナー-アクセプターが 1:1 の点で還元粘度に極大が認められ、コンプレックス系によって開始された重合物は高重合体を与えるものと推定出来た。こゝで開始剤の性格を明らかにするため重合温度、溶媒をかえて重合を行った。またカチオン重合の例として $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、アニオン重合としてキノリン、ピリジンを用いてこれらによる重合の結果とコンプレックスによる重合の結果とを比較した。その結果、キノリンによる重合では重合温度の上昇によっても重合度はそれ程低下しないが $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 I_2 -ピリジン、 SO_2 -ピリジンでは重合度の低下が大きい。また溶媒の影響についても検討した。これらのことより、コンプレックス系での重合がカチオンの進行していることを推定した。

水の影響をコンプレックス系触媒で行なった所、モノマーあるいは溶媒に含まれる水、開始剤に直接加えられた水いずれの場合においても、水による重合度の低下は他の触媒に比して著しく小さく、粗ホルムアルデヒドを用いても高重合体を得ることが出来た。また、 SO_2 -ピリジン系に直接水を加えた場合でも SO_2 -ピリミジンに対し、1 当量の水の添加までは高重合体の得られることから、 SO_2 -ピリジン系で高重合体の得られるのは開始剤が直接水を捕捉し、こ

れが活性種となることによるものであろうと推定した。

第4章 イオンコンプレックスによる重合

本章では電荷移動型錯化合物以外の二成分開始剤系即ち、酸-酸、酸-塩基、酸-有機ハロゲン化合物、および酸-沃素ハロゲン化合物からなる系による重合について検討した。この結果、酸-有機ハロゲン化合物、酸-沃素ハロゲン化合物を用いる化合物は高重合体を得ることが出来た。また、酸-有機ハロゲン化合物による重合では重合率、重合度は対アニオンの安定性の増大につれて増大しており、対アニオンの安定なことが高重合体を得るための要件であることが判った。次にルイス酸-沃素ハロゲン化合物による重合から重合は1:1のコンプレックスによって開始されること、コンプレックスによって開始されたポリマーは高重合体を生成することを推定した。これらの開始剤系での水の影響は第3章での結果と同じように小さく、末端対アニオンが会合種を形成しているものと考えられる。

第5章 溶液重合法による動力学的検討

前章までに各種開始剤を用いる重合によって高重合度ポリオキシメチレンを生成するための諸条件について検討した。しかし吹込重合法ではその重合の機構を解明し難いので本章では溶液重合法を用いて I_2 、 I_2 -ピリジン、および $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ を開始剤として重合の素反応について検討した。

まず、 I_2 による重合では重合速度式は $R_p = k M^2 C^2$ (R_p :重合速度, k :速度定数, M :モノマー濃度, C :開始剤濃度)で表わされることから、2分子開始で1分子停止による重合機構を推定した。また重合の間に生成するトリオキサンの定量から重合の間に分子内トランスアセタール化反応が起ること、しかしそれによって生ずるトリオキサンの量は少なく、これによって生ずると考えられる連鎖移動反応はそれ程考慮する必要のないことが判った。

次に I_2 -ピリジン開始剤による重合では重合速度式は $R_p = k M^2 C$ で表わされることと第3章での結果とを考え合せて、重合素反応を推定した。またこの際オキシニウムイオン機構を通して生成すると考えられるトリオキサンの生成を認めたことより、重合はカチオ的に進行し、オキシニウムイオンとカルボニウムイオンの平衡が存在することを推定した。続いて $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ による重合について検討し、その重合機構を推定した。

第6章 総括

以上、要するに本研究はホルムアルデヒドの重合において高重合体を生成するための開始剤を

開発し、且つホルムアルデヒドモノマーの精製工程を簡略化することに成功し、得られた開始剤を用いて種々検討を加えその性格を明らかにし、重合機構に関して考察を加えたものである。

審 査 結 果 の 要 旨

ホルムアルデヒド(I)およびその環状三量体であるトリオキサンの高重合体ポリオキシメチレン(II)は機械的性質の優れた合成樹脂の一つであり、有用な工業材料として注目されている。しかし現在までこの樹脂の製法は原料 I が極度に精製される必要があるため、複雑な I の精製工程を必要としている。そのため安価な I を出発原料としながら現在 II はかなり高価であるため用途が限定されている。

I の重合に関しては古くから研究されており、酸、塩基あるいは水によっても重合体を得られることが知られている。しかし有用な高重合度は II は塩基性触媒を使用する場合にのみ得られると考えられてきた。

本研究では I の重合でこれまで殆んど未開拓であったカチオン触媒による重合をまず行ない、更に高重合度 II を得るための触媒の探索および重合諸条件の検討を行ない、現行の複雑な I の精製工程を簡略化した新しい製造工程の開発を目的とした。

本論文は 6 章よりなる。第 1 章は緒論であり本研究の意義目的についてのべた。第 2 章においては液体亜硫酸がカチオン重合において極めて特徴ある場を与えることから、これを通常のカチオン触媒と組み合わせ溶媒として飽和炭化水素を用い、 -50°C 以下の温度で高重合度 II を得ることが出来た。使用した触媒系のうち $\text{I}_2 - \text{SO}_2$ 系は電荷移動型錯化合物を生成することが知られているので、更に拡張して一般の電荷移動型化合物による I の重合について第 2 章において検討した。

第 2 章では数種の $n - \pi$ 型および $n - \sigma$ 型錯化合物が重合触媒として有効であることを見出した。またこれら触媒を用いた場合重合度低下に最も作用の大きい不純物の大部分をしめる水の影響を検討した結果 SO_2 - ピリジン系による重合では原料の α - ポリオキシメチレンを乾燥するだけで、しかも重合温度 0°C 前後で高重合度 II の得られることを見出し、実際の重合装置を極めて簡略化出来る見通しを得た。引き続き第 4 章においてはルイス酸 - ルイス酸、ルイス酸 - ルイス塩基、ルイス酸 - ハロゲン およびルイス酸 - 有機ハライド等の二成分系触媒を用いる重合について検討した。

ついで第 5 章においては上記触媒を用いた場合の重合動力学および重合機構について考察を加えた。第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は I の高重合体は得られないと考えられたカチオン重合によっても、条件の選択により充分高重合度 II の得られることを明らかにするとともに、新しい触媒系を開発し、それによる極めて簡略な製造法を提案したものであって、高分子化学に新たな知見を与え高分子

工業に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。